

4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-289034

(43)Date of publication of application : 25.11.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/24  
B29C 67/14  
C08L 71/04  
// C08J 5/06

(21)Application number : 62-124172

(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1987

(72)Inventor : NAGATA YASUHISA  
ENDO YOSHIHIRO

### (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition improved in melt flow during molding and having an excellent balance among various properties and good mechanical properties, by integrating a carbon fiber bound with a polycarbonate resin with a polyether ether ketone resin-containing thermoplastic matrix resin.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition is formed by integrating a carbon fiber bound with 0.5W5.0wt.%, based on the carbon fiber, polycarbonate resin with a polyether ether ketone resin-containing thermoplastic resin composition. The content of the thermoplastic matrix resin in this thermoplastic resin composition is desirably 10W70wt.%. In order to improve the moldability and properties, it is also possible that the thermoplastic matrix resin contains (preferably, below 30wt.%) polyamide, polyethylene terephthalate, polyamide imide or the like in addition to the polyether ether ketone resin. Said polyether ether ketone resin can be used in the form of film, pellet, powder or fiber.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-289034

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)11月25日  
 C 08 J 5/24 C F A 6363-4F  
 B 29 C 67/14 W-6363-4F  
 C 08 L 71/04 8016-4J  
 // C 08 J 5/06 C F A 6363-4F 審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

⑰ 特 願 昭62-124172

⑱ 出 願 昭62(1987)5月21日

⑲ 発 明 者 永 田 康 久 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東邦レーヨン株式会社三島工場内

⑲ 発 明 者 遠 藤 善 博 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東邦レーヨン株式会社三島工場内

⑳ 出 願 人 東邦レーヨン株式会社 東京都中央区日本橋3丁目3番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 土居 三郎

## 明 細 書

である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

## 1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

(7) ポリエーテルエーテルケトン樹脂がペレット状である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

## 2. 特許請求の範囲

(8) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が連続層

(1) 炭素繊維に対し 0.5～5.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維とポリエーテルエーテルケトン樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物。

である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(2) ポリカーボネート樹脂が分子量10,000～30,000である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(9) 熱可塑性マトリックス樹脂が、ポリエーテルエーテルケトン樹脂のほかに、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリスルフォンの何れか1種以上を含むものである特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(3) 炭素繊維がストランド、シートまたは織物である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(10) 熱可塑性マトリックス樹脂がポリエーテルエーテルケトン樹脂を少なくとも70重量%含むものである特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(4) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が繊維である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(5) ポリエーテルエーテルケトン樹脂がフィルム状である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。

(11) 炭素繊維が強度100kgf/mm<sup>2</sup>以上、弾性率10×10<sup>3</sup> kgf/mm<sup>2</sup>以上の特性を有するもの

(6) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が粉末状

- である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。
- (12) 定形性が賦与される程度に予備圧着されたものである特許請求の範囲(1)項記載の組成物。
- (13) 熱可塑性マトリックス樹脂を10~70重量%含むものである特許請求の範囲(1)項記載の組成物。
- (14) シート状、織物状、ストランド状またはベレット状である特許請求の範囲(1)項記載の組成物。
- (15) 炭素繊維に対し0.5~5.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維とポリエーテルエーテルケトン樹脂含有熱可塑性マトリックス樹脂とを一体化することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。
- (16) 炭素繊維がストランド、シートまたは織物である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (17) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が繊維である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (18) ポリエーテルエーテルケトン樹脂がフィルム状である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (19) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が粉末状である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (20) ポリエーテルエーテルケトン樹脂がベレット状である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (21) ポリエーテルエーテルケトン樹脂が連続膜である特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。
- (22) 熱可塑性マトリックス樹脂が、ポリエーテルエーテルケトン樹脂のほか、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリスルフォンの何れか1種以上を含むものである特許請求の範囲(15)項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は、炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物において、ポリエーテルエーテルケトン樹脂を熱可塑性マトリックス樹脂の主成分として含む、ポリカーボネート樹脂により集束された炭素繊維ストランド、シートまたは織物を強化基材として含む炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物、およびその製造方法に関するものである。

本発明の目的物である炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物より得られた成形物は、マトリックス樹脂の流動性の改良により、欠陥の少ない良好なものであり、且つ機械的特性等にも優れ、航空宇宙分野、一般産業分野で広く使用される。(従来技術および問題点)

近年、炭素繊維は、高い比強度、比弾性率を有していることから、長繊維、短繊維の形で各種のマトリックス樹脂と複合化されて使用されている。

高度の機械的特性、耐熱性等を要求される航

空宇宙分野、一般産業用途では、従来、マトリックス樹脂として不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されてきた。しかし、特に航空機用途では、これらのマトリックス樹脂が脆く耐衝撃性に劣るという欠点を有するため、その改善が求められてきた。

また、熱硬化性樹脂を使用する従来技術においては、樹脂のライフ等に関連してプリフレグの保存管理に問題があり、さらに、成形時間が長くて生産性が低い等の問題があった。

これに対し、熱可塑性樹脂系複合材料は、耐衝撃性に優れ、保存管理が容易で且つ成形時間が短く成形コスト低減の可能性のある等の優位性を有する。特にマトリックス樹脂にポリエーテルエーテルケトン樹脂を用いた場合、バランスの取れた機械的特性と耐衝撃性に優れ且つ耐熱的にも問題のない複合材料を与えることができる。

ポリエーテルエーテルケトン樹脂をマトリッ

クス樹脂の主成分とする炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料を製造する場合、①炭素繊維にポリエーテルエーテルケトン樹脂が均一に含浸されたプリプレグを積層し、成型して複合材料を得る方法、②ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルムと炭素繊維を交互に積み重ね、加熱、圧着させながら複合材料を得る方法等がある。

前記①の方法の場合、炭素繊維にポリエーテルエーテルケトン樹脂を予め充分均一に含浸させたプリプレグを使用するときは、比較的低い圧力（たとえば $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下）で加熱、融着させることで機械的特性の優れた成形物を得ることが一応可能である。

しかし、②の方法の場合、ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルムが未だ充分に含浸されていないときは、含浸させるべく加熱、圧着を試みても、低圧では炭素繊維内部まで樹脂が含浸されず、このため、結果的には高圧（たとえば $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上）で成形しないと機械的特性に優れた成形物を得ることができなかった。

炭素繊維に対し0.5～5.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維とポリエーテルエーテルケトン樹脂とを含む熱可塑性樹脂組成物。

炭素繊維に対し0.5～5.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維とポリエーテルエーテルケトン樹脂含有熱可塑性マトリックス樹脂とを一体化することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

本発明によれば、ポリカーボネート樹脂によって集束された炭素繊維集束体を用いることにより、成形時の樹脂フロー性が改良され、炭素繊維内部まで均一に且つ含浸性良くポリエーテルエーテルケトン樹脂が加熱、一体化された炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形物を得ることが可能であり、そして、この成形物は、機械的特性に優れている。

本発明において炭素繊維は、強度 $100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上、弾性率 $10 \times 10^4 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以上の繊維であり、その表面は、樹脂と繊維の接着性を高

#### (発明の目的)

本発明者らは、上記の如き問題点を克服した炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン樹脂組成物を開発するため、炭素繊維集束剤とマトリックス樹脂の組合せについて鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

本発明は、炭素繊維の集束剤として、特に炭素繊維に対し0.5～5.0重量%のポリカーボネート樹脂を付着させた炭素繊維束を用いることにより、炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン樹脂組成物の成形物を得る際にマトリックス樹脂の流動性が改良され、ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルムを炭素繊維組織に熱融着させる場合でも、比較的低い圧力で繊維内部への樹脂含浸性に優れ、良好な機械的特性を有する成形物を与えるところの熱可塑性樹脂組成物と、その製造方法を提供しようとするものである。

#### (発明の構成および作用)

本発明は下記のとおりである。

めるため、表面処理が施され、開繊されたものを使用することが好ましい。

炭素繊維を集束するためのポリカーボネート樹脂は、炭素繊維に対し0.5～5.0重量%付着されていることが、成形時の樹脂フロー性を改良するために必要である。0.5重量%より少ないと、マトリックス樹脂の可塑化効果が少なく、成形時の樹脂フロー性はそれほど改良されず、得られた成形物も充分に良好なものでない。一方、5.0重量%より多くなると、成形後の繊維束内部にポリカーボネート樹脂が多く残り、ポリカーボネート樹脂の性質により耐熱性や機械的性質を若干低下させる傾向が出てくる。

本発明における熱可塑性樹脂は、ポリエーテルエーテルケトン樹脂を主成分とするものである。

主成分の熱可塑性マトリックス樹脂であるポリエーテルエーテルケトン樹脂は、フィルム状、ペレット状、微粉末状、繊維状あるいはこれらの併用系であり、組成物が定形性を有する程度

に予備圧着され、組成物内において連続層を形成していてもよい。

成形性を高め、あるいは物性を向上する目的で、熱可塑性マトリックス樹脂の副成分としてポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂を含ませることができるが、これらの熱可塑性マトリックス樹脂の副成分は30重量%未満とするのがよい。

これら副成分のうち、ポリカーボネート樹脂を副成分とした場合は、集束剤として別途繊維に対し使用したポリカーボネート樹脂との合計量が30重量%未満であることが好ましい。熱可塑性マトリックスの副成分が30重量%以上になると、ポリエーテルエーテルケトン樹脂の優れた耐熱性または機械的特性が損われるおそれがある。一般に、マトリックス樹脂にポリカーボネート樹脂を副成分として混合した場合は、繊

維に集束剤としてのみ使用した場合に比し、可塑化効果がやや低く、繊維内部にまで樹脂が含浸しにくい傾向がある。

本発明組成物における熱可塑性マトリックス樹脂含有量は10～70重量%が好ましいが、複合材料の性能を充分に発揮させるため、用途に応じ、成形物の熱可塑性マトリックス樹脂含有量を20～50重量%とすることが特に好ましい。

本発明組成物には、他の成分として酸化ケイ素のような充填剤、難燃剤等を含むこともできる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法は以下のとおりである。

必要に応じ表面処理され、溶剤法等の方法でポリカーボネート樹脂により集束された炭素繊維と熱可塑性マトリックス樹脂と均一に混合する。

集束された炭素繊維が短繊維の場合、熱可塑性マトリックス樹脂のペレット、粉末あるいは溶融物と均一に混合される。

集束された炭素繊維が長繊維の場合、熱可塑性マトリックス樹脂は繊維、粉末、フィルム状にて使用される。

熱可塑性マトリックス樹脂は取扱性の面からフィルム状で使用されることがある。

樹脂フィルムの厚さは、用いる炭素繊維のシート状集合体の目付(単位面積当りの重さ)から決定されるが、通常は10～100 $\mu\text{m}$ の厚さのものを使用する。

炭素繊維のシート状集合体の両面または片面に、樹脂フィルムを添え、中間体としての形状が保てる程度の加熱・加圧で予備圧着をするか、用途に応じ均一熱可塑性マトリックス樹脂が繊維間に含浸するまで加熱・加圧する。

均一に含浸したものは、そのまま成形物として使用される場合もある。さらに必要なレイアップを行い成形型で成形する場合もある。

加熱・加圧は、用いられるポリエーテルエーテルケトン樹脂の融点以上に加熱されたホット・プレスの間、ローラーの間またはスリットを

通すことで行われ、繊維と樹脂の一体化が完成される。熱可塑性マトリックス樹脂として微粉末状のものを用いる場合、その平均粒子径は、炭素繊維への付着性を考慮して30 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この場合熱可塑性マトリックス樹脂粉末を、炭素繊維のストランドまたはシート状集合体に付着させ、予備圧着するか均一含浸する。

熱可塑性マトリックス樹脂は繊維の場合、交織、隠織あるいは繊維束同志を束ねた、いわゆるハイブリットヤーンの形態で使用することもできる。織り組織は朱子織り、すだれ織り等の成形性の良い任意の組織が採用できる。この場合、定形性を有するため、そのまま次の成形に供することができる。

炭素繊維と熱可塑性マトリックス樹脂繊維を一方に引揃えたシート状の場合は、少なくとも予備圧着が必要である。

複合材料を得る場合、ポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルムと炭素繊維束集合体を交互

に積み重ね、加熱、圧着させる方法があるが、あらかじめ、一層の炭素繊維束集合体にポリエーテルエーテルケトン樹脂を加熱、含浸させ、予備圧着し次いで積み重ね、加熱、成形する方法もある。

#### (発明の効果)

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ホット・プレス成形法、オートクレーブ成形法、ガス圧成形など各種の成形法に適用できる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物によると、ポリカーボネート樹脂によって集束された炭素繊維束集合体を用いるために、マトリックス樹脂の可塑化効果による成形時の樹脂フロー性が改良され、炭素繊維内部まで均一に且つ含浸性良くポリエーテルエーテルケトン樹脂が加熱、一体化された炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形物を得ることが可能である。

その結果、得られた成形物は、成形性や物性面で優位性を持ち、バランスの取れた性質を与えることができる。また、樹脂のフロー特性を

成形条件で、一方向積層板を得た。積層板の断面を研磨し、顕微鏡で観察したが、ポイド等の欠陥は見られなかった。繊維体積含有率は第1表に示すとおりである。この成形板より試験片を切り出し、 $0^\circ$  曲げ試験および $0^\circ$  層間せん断強さ (ILSS) を測定した。結果を第1表に示す。何れも良好な機械的性質を示した。

#### 比較例 1

1.0重量%のエポキシ樹脂で集束された炭素繊維束 (強度 $420\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、弾性率 $24500\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、12,000フィラメント束) 40本を平行に配列させ、あとは実施例1と同一条件で成形板および試験片を作製し、断面観察、機械的性質を測定した。この比較例では、成形板にポイド等の欠陥が見られ、ILSS、 $0^\circ$  曲げ試験等の機械的性質もそれほど良好ではなかった。

#### 比較例 2～3

第1表に示す付着量のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維 (強度 $420\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、弾性率 $24500\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、12000フィラメント束)

改良するため、フィルム・スタッキング的な成形法で、比較的低い成形圧力で欠陥の少ない高性能の複合材料を得ることも可能で、良好な機械的性質を与える複合材料の製造も可能である。

#### (実施例および比較例)

##### 実施例 1

1.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束された炭素繊維束 (強度 $420\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、弾性率 $24500\text{kgf}/\text{mm}^2$ 、12000フィラメント束) 40本を平行に配列させ、繊維目付 $150\text{g}/\text{m}^2$ のシート状炭素繊維束集合体を調製した。炭素繊維束集合体の両面 (表裏) をポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルム (厚さ:  $30\mu\text{m}$ ) ではさみ、 $380^\circ\text{C}$ の温度のニップローラー間で加熱含浸させることにより、一体化した一方向炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を得た。

得られた組成物の樹脂含有率は、34重量%であった。

この組成物から所定の寸法で小片をカットし、20枚積層した後、金型に入れ、第1表に示す成

40本を平行に配列させ、あとは実施例1と同一条件で成形板および試験片を作製し、断面観察、機械的性質を測定した。

ポリカーボネート樹脂の付着量が0.3重量%の場合、顕微鏡観察より成形板にポイドが見られた。ポリカーボネート樹脂の付着量が8.0重量%の場合、 $150^\circ\text{C}$ でのILSS値が低く、耐熱性の低下が認められた。

##### 実施例 2

1.0重量%のポリカーボネート樹脂で集束され、所定の寸法にカットされた炭素繊維織物 (バスファイト織物W-3101、繊維目付:  $200\text{g}/\text{m}^2$ ) 片面にポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルム (厚さ:  $100\mu\text{m}$ ) が予備圧着された組成物15枚を織物とフィルムとが交互になるように重ね、ホット・プレス装置を用い、第1表に示す成形条件で、一方向積層板を得た。

あとは実施例1と同一条件で試験片を作製し、断面観察、機械的性質を測定した。この実施例では、成形板にポイド等の欠陥が見られず、1

LSS、0°曲げ試験等の機械的性質も良好であった。

#### 比較例4

1.0重量%のエポキシ樹脂で集束され、所定の寸法にカットされた炭素繊維織物（バスファイト織物W-3101、繊維目付：200g/㎡）とポリエーテルエーテルケトン樹脂フィルム（厚さ：100μm）が予備圧着された前成物を交互に重ね、ホット・プレス装置を用い、第1表に示す成形条件で、一方向積層板を得た。あとは実施例1と同一条件で試験片を作製し、断面観察、機械的性質を測定した。この比較例では、繊維に対する樹脂の含浸性が悪く、成形板にボイド等の欠陥が見られた。ILSS、0°曲げ試験等の機械的性質も良好ではなかった。

表 1

項 目	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2	比較例 4
集束剤の種類	PC	エポキシ	PC	PC	PC	エポキシ
集束剤の量 (wt%)	1.0	1.0	0.3	8.0	1.0	1.0
成形温度 (°C)	380	380	380	380	380	380
成形圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	20	20	20	20	20	20
断面観察 (断面)	良好	ボイド有り	ボイド有り	良好	良好	ボイド有り
0°-曲げ強度 23°C (kgf/cm <sup>2</sup> )	173	150	155	170	95	75
0°-曲げ弾性率 (×10 <sup>3</sup> kgf/cm <sup>2</sup> )	13.2	13.5	12.8	12.8	6.2	6.0
0°-ILSS 23°C (kgf/cm <sup>2</sup> )	11.5	9.5	9.5	11.0	9.0	7.8
0°-ILSS 150°C (kgf/cm <sup>2</sup> )	7.3	5.8	6.0	5.5	-	-
繊維体積含有率 (VOL%)	60	62	56	55	58	57

(注) PC: ポリカーボネート